

BEST AVAILABLE COPY

DE3506534

Publication Title:

Process for preparing water-soluble acrylic polymers by irradiating aqueous monomer solutions containing a surfactant

Abstract:

Abstract not available for DE3506534

Abstract of corresponding document: US4612336

A process for preparing particulate water-soluble acrylic polymers, e.g. acrylamide or methacrylamide polymers and cationic acrylic polymers, having a high molecular weight, an excellent water solubility and a uniform particle size with a good productivity, which comprises: (a) adding at least one surfactant selected from the group consisting of a non-ionic surfactant and an anionic surfactant to an at least 20% by weight aqueous solution of a vinyl monomer in an amount of 0.001 to 1% by weight based on the monomer. (b) adjusting the dissolved oxygen in the aqueous monomer solution to at most 1 mg/liter, (c) admixing the aqueous monomer solution with at most 0.03% by weight of a photopolymerization initiator based on the monomer, (d) continuously feeding the aqueous monomer solution in the form of a layer having a thickness of 3 to 10 mm onto a moving support located in an atmosphere containing at most 1% by volume of oxygen, (e) irradiating the layer of the aqueous monomer solution on the moving support with ultraviolet rays having a wavelength of 300 to 450 millimicrons at an intensity of at most 50 W/m², (f) continuously taking out the produced polymer in the form of a sheet having a thickness of 3 to 10 mm from the moving support, (g) breaking the polymer sheet to cubic pieces of 3 to 10 mm in length of a side by a roller type cutter, (h) pulverizing the cubic pieces to particles having a diameter of 0.3 to 3 mm by a vertical type cutter, and (i) drying the particles with hot air. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide bc5

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3506534 A1

②1 Aktenzeichen: P 35 06 534.6
②2 Anmeldetag: 25. 2. 85
④3 Offenlegungstag: 10. 7. 86

⑤1 Int. Cl. 4:
C08F 6/08

C 08 F 2/50
C 08 F 2/10
C 08 F 20/04
C 08 F 20/54
C 08 F 28/02
C 08 J 3/12
C 08 L 33/00

DE 3506534 A1

Patentamt

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
27.12.84 JP 281714/84 27.12.84 JP 281715/84

⑦1 Anmelder:
Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Kyoto, JP

⑦4 Vertreter:
Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anw., 4000 Düsseldorf

⑦2 Erfinder:
Yada, Akira, Kusatsu, Shiga, JP; Matsumoto,
Shusaku, Kyoto, JP; Kawamori, Yoshihiro, Joyo,
Kyoto, JP; Saito, Takao, Nagaokakyo, Kyoto, JP;
Nishiyama, Tadashi; Adachi, Yoshitugu, Kyoto, JP

⑤4 Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Polymeren mit einer ausgezeichneten Wasserlöslichkeit und einem hohen Molekulargewicht

Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen wasserlöslichen Acrylpolymeren, beispielsweise Acrylamid- oder Methacrylamidpolymeren und kationischen Acrylpolymeren, mit einem hohen Molekulargewicht, einer ausgezeichneten Wasserlöslichkeit und einer einheitlichen Teilchengröße mit einer guten Produktivität, das umfasst:

- a) die Zugabe mindestens eines oberflächenaktiven Mittels, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel und einem anionischen oberflächenaktiven Mittel, zu einer mindestens 20 Gew.-%igen wässrigen Lösung eines Vinylmonomeren in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Monomere;
- b) die Einstellung des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff in der wässrigen Monomerlösung auf höchstens 1 mg/l;
- c) das Vermischen der wässrigen Monomerlösung mit höchstens 0,03 Gew.-% eines Photopolymerisationsinitiators, bezogen auf das Monomere;
- d) das kontinuierliche Aufbringen der wässrigen Monomerlösung in Form einer Schicht mit einer Dicke von 3 bis 10 mm auf einen sich bewegenden Träger, der in einer höchstens 1 Vol.-% Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre angeordnet ist;
- e) das Bestrahlen der Schicht aus der wässrigen Monomerlösung auf dem sich bewegenden Träger mit ultravioletten Strahlen mit einer Wellenlänge von 300 bis 450 nm in einer Intensität von höchstens 50 W/m²;
- f) das kontinuierliche Herunternehmen des gebildeten Polymeren in Form einer Folie mit einer Dicke von 3 bis 10 mm von dem sich ...

DE 3506534 A1

1 T 54 932

Anmelder: Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.
55, Nishishichijo Higashikubo-cho, Shimogyo-ku
Kyoto-shi, Kyoto-fu/Japan

5

P a t e n t a n s p r ü c h e

10

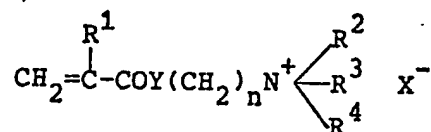
1. Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen wasserlöslichen Polymeren, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t , daß es umfaßt:
- 15 a) die Zugabe mindestens eines oberflächenaktiven Mittels, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel und einem anionischen oberflächenaktiven Mittel, zu einer mindestens 20-gew.-%igen wäßrigen Lösung eines
- 20 Vinylmonomeren in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Monomere;
- b) die Einstellung des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff in der wäßrigen Monomerlösung auf höchstens 1 mg/l;
- c) das Mischen der wäßrigen Monomerlösung mit höchstens
- 25 0,03 Gew.-% eines Photopolymerisationsinitiators, bezogen auf das Monomere;
- d) die kontinuierliche Zuführung der wäßrigen Monomerlösung in Form einer Schicht mit einer Dicke von 3 bis 10 mm auf einen sich bewegenden Träger, der in
- 30 einer höchstens 1 Vol.-% Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre angeordnet ist;
- e) das Bestrahlen der Schicht aus der wäßrigen Monomerlösung auf dem sich bewegenden Träger mit ultravioletten Strahlen mit einer Wellenlänge von 300 bis 450
- 35 nm in einer Intensität von höchstens 50 W/m²;
- f) das kontinuierliche Herunternehmen des gebildeten Polymeren in Form einer Folie mit einer Dicke von

- 1 3 bis 10 mm von dem sich bewegenden Träger;
 - g) das Zerkleinern der Polymerfolie zu kubischen Stücken mit einer Seitenlänge von 3 bis 10 mm mittels einer Schneideinrichtung vom Walzen-Typ;
 - 5 h) das Pulverisieren der kubischen Stücke zu Teilchen mit einem Durchmesser von 0,3 bis 3 mm mittels einer Schneideinrichtung vom vertikalen Typ; und
 - i) das Trocknen der Teilchen mit heißer Luft.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der wäßrigen Monomerlösung um eine 20-bis 45-gew.-%ige wäßrige Lösung eines Monomeren handelt, das ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Acrylamid, Methacrylamid, ihren Derivaten und einer
15 Kombination dieser Monomeren und anderen wasserlöslichen Vinylmonomeren, daß die Bestrahlung auf dem sich bewegenden Träger mit ultravioletten Strahlen 25 bis 90 min lang erfolgt und daß die Polymerkonzentration der Polymerfolie sowohl während der Zerkleinerungsstufe(g) als
20 auch während der Pulverisierungsstufe (h) bei 20 bis 60 Gew.-% gehalten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem anderen wasserlöslichen Vinylmono-
25 meren um einen Vertreter handelt, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure und Vinylsulfonsäure.
- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der wäßrigen Monomerlösung um eine 50-bis 80-gew.-%ige wäßrige Lösung eines kationischen Vinylmonomeren oder einer Kombination aus einem kationischen Vinylmonomeren und anderen wasserlösli-
35 chen Vinylmonomeren handelt, die bei einem pH-Wert von 4 bis 7 gehalten wird, der ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel zugesetzt wird und die auf dem sich

- 1 bewegenden Träger 25 bis 90 min lang mit ultraviolet-
 ten Strahlen bestrahlt wird, und daß die Polymerkonzentration der Polymerfolie sowohl während der Zerkleinerungs-
 stufe (g) als auch während der Pulverisierungsstufe
 5 (h) bei 50 bis 85 Gew.-% gehalten wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem kationischen Vinylmonomeren um eine Verbindung der allgemeinen Formel handelt

10



15 worin bedeuten:

- R^1 ein Wasserstoffatom oder die Methylgruppe,
 R^2 und R^3 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 eine Hydroxyalkylgruppe oder eine Aralkylgruppe,
 R^4 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis
 20 4 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxyalkylgruppe oder
 eine Aralkylgruppe,
 Y -O- oder -NH-,
 n eine ganze Zahl von 1 bis 4 und
 X^- ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht
 25 aus einem Halogenion, einem Alkylsulfation, einem
 Phosphorsäureion oder einem Essigsäureion.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem anderen wasserlöslichen Vinylmonomeren um einen Vertreter handelt, der ausgewählt wird
 30 aus der Gruppe, die besteht aus Acrylamid, Acrylnitril, Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem nicht-ionischen
 35 oberflächenaktiven Mittel um mindestens einen Vertreter handelt, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht

- 1 aus einem Polyoxyethylenalkylphenyläther, einem polyoxy-
ethylen-distyrylierten Phenyläther, einem Polyoxyethylen-
alkyläther, einem Polyethylenglykolfettsäureester und
einem Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.
- 5
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1
bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem anioni-
schen oberflächenaktiven Mittel um einen Vertreter han-
delt, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht
10 aus einem Fettalkoholsulfat oder seinem Salz, einer Al-
kylarylsulfonsäure oder ihrem Salz, einem Alkylnaphthalin-
sulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat oder seinem Salz, ei-
nem Dialkylsulfosuccinat oder seinem Salz, einem Polyoxy-
alkylenalkyläthersulfat oder seinem Salz.
- 15
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch
gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel verwen-
det wird in Kombination mit mindestens einem Vertreter,
der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus ei-
20 nem Hypophosphit, einer Harnstoffverbindung und einem
aliphatischen tertiären Amin.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch
gekennzeichnet, daß der Photopolymerisationsinitiator
25 mindestens ein Vertreter ist, der ausgewählt wird aus
der Gruppe, die besteht aus Benzoin, einem Benzoinal-
kyläther, einem Benzylfarbstoff, Benzophenon und einem
Anthrachinonfarbstoff.
- 30 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, da-
durch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des sich bewe-
genden Trägers mit einem Tetrafluorethylen-Ethylen-
Copolymerfilm bedeckt ist.
- 35 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, da-
durch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des sich be-
wegenden Trägers mit einem Tetrafluorethylen-Ethylen-

- 1 Copolymerfilm bedeckt ist, dessen Rückseite metallisiert ist.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung mit einer Intensität von 15 bis 30 W/m² 30 bis 60 min lang durchgeführt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der sich bewegende Träger während der Bestrahlung von der Rückseite her mit Wasser oder kaltem Wasser gekühlt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die von dem sich bewegenden Träger heruntergenommene Polymerfolie höchstens 5 min lang in heißer Luft bei einer Temperatur von 50 bis 120°C stehengelassen wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel, Polyethylenglykol oder eine wäßrige Lösung davon mindestens nach der Herunternahme von dem sich bewegenden Träger auf die Polymerfolie aufgebracht wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverisierung durchgeführt wird, während kalte Luft in die Schneideinrichtung vom vertikalen Typ eingeleitet wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das gebildete wasserlösliche Polymere eine Grundviskosität (intrinsic viscosity) von 20 dl/g aufweist.

- 1 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das gebildete wasserlösliche Polymere eine Grundviskosität (intrinsic viscosity) von 4 bis 15 dl/g aufweist.

5

10

15

20

25

30

35

1 T 54 932

Anmelder: Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.
55, Nishishichijo Higashikubo-cho, Shimogyo-ku
Kyoto-shi, Kyoto-fu/Japan

5

10 Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen
Polymeren mit einer ausgezeichneten Wasserlös-
lichkeit und einem hohen Molekulargewicht

15 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines
wasserlöslichen Polymeren mit einer ausgezeichneten Wasser-
löslichkeit und einem hohen Molekulargewicht; sie betrifft
insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines teilchen-
förmigen wasserlöslichen Polymeren mit einem hohen Moleku-
20 largewicht, einer ausgezeichneten Wasserlöslichkeit und ei-
ner einheitlichen Teilchengröße durch Photopolymerisation.

Wasserlösliche Acrylpolymere, insbesondere Acrylamidpoly-
mere, werden in großem Umfange als Schlichtungsmittel
25 (Klebstoffe), Viskositätserhöhungsmittel, Abwasserbehand-
lungsmittel, Ausfällungsmittel für Erze und dgl. verwendet.
Insbesondere die Verwendung als Ausflockungsmittel für
verschiedene industrielle Abwässer nimmt in den letzten
Jahren mehr und mehr zu als Gegenmaßnahme zur Umweltver-
30 schmutzung. Es ist allgemein bekannt, daß die Eigenschaften
von wasserlöslichen Polymeren, die für ihre Verwendung als
Ausflockungsmittel erforderlich sind, proportional zum
Molekulargewicht sind und daher steigt die Nachfrage nach
wasserlöslichen Polymeren mit einem höheren Molekularge-
35 wicht mehr und mehr an.

Wasserlösliche Acrylpolymere wurden bisher hergestellt

- 1 durch Polymerisation in Masse, Suspensionspolymerisation,
Emulsionspolymerisation oder Lösungspolymerisation. Im
allgemeinen wurden als Ausflockungsmittel verwendbare
Polymere mit hohem Molekulargewicht hergestellt durch
5 Polymerisieren einer wäßrigen Lösung eines Monomeren.

- Das gebräuchlichste Verfahren zur Herstellung von wasser-
löslichen Polymeren mit einem hohen Molekulargewicht
in einem wäßrigen System ist eine Polymerisation, in der
10 ein unter der Einwirkung von Wärmeenergie Radikale bil-
dender Polymerisationsinitiator oder ein Peroxid-Reduk-
tionsmittel-Redoxinitiator verwendet wird, wobei die
Polymerisation unter milden Bedingungen, beispielsweise
bei einer verhältnismäßig niedrigen Konzentration eines
15 Monomeren und bei möglichst niedrigen Temperaturen,
durchgeführt wird.

- Andere Polymerisationsverfahren, in denen keine Wärmeener-
gie verwendet wird, sind ein Verfahren, bei dem Licht-
20 energie, wie z.B. ultraviolette Strahlen oder sichtbare
Strahlen, verwendet werden, ein Verfahren, in dem Strah-
lungsenergie verwendet wird, ein Verfahren, bei dem die
Polymerisation unter hohem Druck durchgeführt wird, und
dgl. So ist beispielsweise in der ungeprüften japanischen
25 Patentpublikation (Tokkyo Kokai) Nr. 2094/1971 ein Ver-
fahren zur Herstellung eines wasserlöslichen Polymeren
beschrieben, bei dem eine wäßrige Lösung eines ethylenisch
ungesättigten Monomeren einer Strahlungspolymerisation
unterworfen wird.

- 30 Die durch Licht oder Strahlung initiierte Polymerisation
neigt jedoch zur Bildung eines Polymeren, das reich an
einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur ist, nämlich
eines in Wasser unlöslichen Polymeren, weil die Energie
35 derselben sehr groß ist und die Polymerisation mit hoher
Geschwindigkeit abläuft, wodurch das Auftreten einer
Pfpfopolymerisation beschleunigt wird. Auch ist, selbst

1 wenn ein Polymeres mit nur wenig Netzwerkstruktur erhalten wird, das Molekulargewicht sehr niedrig und das Polymere ist für Verwendungszwecke, die ein hohes Molekulargewicht erfordern, beispielsweise als Ausflockungsmittel, überhaupt nicht geeignet. Die derzeitige Situation ist die, daß das durch Licht oder Strahlung initiierte Polymerisationsverfahren aus den oben angegebenen Gründen in industriellem Maßstab zur Herstellung von wasserlöslichen Polymeren mit einem hohen Molekulargewicht kaum angewendet wird.

Andererseits bietet die durch Licht oder Strahlung initiierte Polymerisation den Vorteil, daß die Polymerisation mit sehr hoher Geschwindigkeit fortschreitet. So kann beispielsweise im Falle der Polymerisation einer wäßrigen Lösung eines Monomeren, der ein Polymerisationsinhibitor zugesetzt ist, wie dies gewöhnlich der Fall ist, jedoch in einer größeren Menge, die Polymerisation durch Wärmeenergie nicht leicht initiiert werden, sie kann jedoch innerhalb eines sehr kurzen Zeitraumes durch Bestrahlung mit Licht initiiert werden. Insbesondere unter dem Gesichtspunkt der leichten Verfügbarkeit einer Lichtenergiequelle bei geringen Kosten ist in den letzten Jahren die Verwendung von Lichtenergie für die industrielle Produktion von wasserlöslichen Polymeren mit einem hohen Molekulargewicht erwünscht.

Auch bietet die durch Licht initiierte Polymerisation einige Vorteile gegenüber den konventionellen Polymerisationsverfahren, in denen Wärmeenergie verwendet wird. Da die Polymerisationsgeschwindigkeit bzw. -rate sehr hoch ist, wird die Polymerisationszeit beispielsweise deutlich abgekürzt und dadurch wird die Produktivität verbessert. Im Hinblick auf die Toxizität der Monomeren, auf die sich in letzter Zeit die Aufmerksamkeit richtet, führt eine hohe Umwandlung der Monomeren zu einer Verringerung der Umweltverschmutzung. Auch vom Standpunkt der Installationen aus betrachtet ist sie vorteil-

- 1 haft, da diese kompakt gestaltet werden können, da die
kontinuierliche Polymerisation in kurzer Zeit möglich ist.
Daher würde die Entwicklung eines Verfahrens, das in
bezug auf die durch Licht initiierte Polymerisation ver-
5 bessert ist zur Kontrolle oder Verhinderung der Bildung
einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur und das darüber
hinaus Polymere mit einem hohen Molekulargewicht liefern
kann, zum industriellen Fortschritt stark beitragen.
- 10 Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfah-
ren zur Herstellung von wasserlöslichen Polymeren, die
ein sehr hohes Molekulargewicht und darüber hinaus eine
ausgezeichnete Löslichkeit in Wasser aufweisen, mit einer
guten Produktivität unter Anwendung einer Photopolymeri-
15 sationstechnik in industriellem Maßstab zu schaffen.
Ziel der Erfindung ist es ferner, ein Verfahren zur Her-
stellung eines wasserlöslichen Polymerpulvers mit einem
hohen Molekulargewicht mit einer einheitlichen Teilchen-
größe und einer ausgezeichneten Wasserlöslichkeit zu
20 schaffen.

Diese und weitere Ziele, Merkmale und Vorteile der Er-
findung gehen aus der nachfolgenden Beschreibung hervor.

- 25 Es hat sich gezeigt, daß der Mechanismus der Photopolymeri-
sation völlig verschieden ist vom Mechanismus der radikali-
schen Polymerisation und daß Faktoren, die für die radikali-
sche Polymerisation geeignet sind, nicht immer Faktoren
darstellen, die auch für die Photopolymerisation geeignet
30 sind, und zahlreiche Untersuchungen auf dem Gebiet der
Photopolymerisationstechnik, der Pulverisationstechnik
und dgl. haben zu der vorliegenden Erfindung geführt.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren
35 zur Herstellung eines teilchenförmigen wasserlöslichen
Polymeren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es die
folgenden Stufen umfaßt:

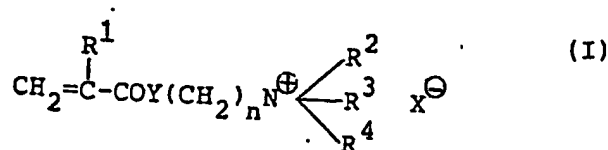
- 1 a) Zugabe mindestens eines oberflächenaktiven Mittels,
ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus einem
nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel und einem
anionischen oberflächenaktiven Mittel, zu einer min-
destens 20-gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Vinyl-
monomeren in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-%,
bezogen auf das Monomere;
- b) die Einstellung des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff
in der wäßrigen Monomerlösung auf höchstens 1 mg/l;
- 10 c) Das Mischen der wäßrigen Monomerlösung mit höchstens
0,03 Gew.-% eines Photopolymerisationsinitiators,
bezogen auf das Monomere;
- d) das kontinuierliche Aufbringen der wäßrigen Monomer-
lösung in Form einer Schicht mit einer Dicke von 3
bis 10 mm auf einen sich bewegenden Träger, der in
15 einer höchstens 1 Vol.-% Sauerstoff enthaltenden At-
mosphäre angeordnet ist;
- e) das Bestrahlen der Schicht aus der wäßrigen Monomerlö-
sung auf dem sich bewegenden Träger mit ultraviolet-
ten Strahlen mit einer Wellenlänge von 300 bis 450
20 nm in einer Intensität von höchstens 50 W/m²;
- f) das kontinuierliche Herunternehmen des gebildeten
Polymeren in Form einer Folie mit einer Dicke von
3 bis 10 mm von dem sich bewegenden Träger;
- 25 g) das Zerkleinern der Polymerfolie zu kubischen Stücken
mit einer Seitenlänge von 3 bis 10 mm mittels einer
Schneideinrichtung vom Walzen-Typ;
- h) das Pulverisieren der kubischen Stücke zu Teilchen
mit einem Durchmesser von 0,3 bis 3 mm mittels ei-
ner Schneideinrichtung vom vertikalen-Typ; und
30 i) das Trocknen der Teilchen mit heißer Luft.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders gut geeig-
net für die Herstellung von wasserlöslichen Acrylamid-
polymeren, für die Herstellung von Homopolymeren von
35 Acrylsäure, Methacrylsäure und ihren Salzen, wie z.B.
Alkalimetallsalzen, und für die Herstellung von wasser-
löslichen kationischen Acrylpolymeren.

- 1 Zu den Acrylamidpolymeren gehören ein Homopolymeres von Acrylamid, Methacrylamid oder ihren Derivaten, wie z.B. einem Dialkylacrylamid und Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure, oder ein Copolymeres dieser Monomeren
- 5 und ein Copolymeres von Acrylamid, Methacrylamid oder ihren Derivaten mit anderen wasserlöslichen Vinylmonomeren. Beispiele für die obengenannten anderen erfindungsgemäß verwendbaren wasserlöslichen Vinylmonomeren sind eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, wie
- 10 Acrylsäure oder Methacrylsäure, ein Alkalimetallsalz oder ein Aminsatz der ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, eine ethylenisch ungesättigte Sulfonsäure, wie Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure oder Vinylsulfonsäure, ein Salz der ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure und dgl.

- Zur Herstellung von Acrylamidpolymeren kann ein hydrophobes Monomeres verwendet werden, so lange das gebildete Polymere in Wasser löslich ist. Beispiele für hydrophobe
- 20 Monomere sind ein Acryl- oder Methacrylsäureester, wie z.B. ein Alkylacrylat oder -methacrylat, ein Hydroxyalkylacrylat oder -methacrylat oder ein Aminoalkylacrylat oder -methacrylat, Acrylnitril, Styrol, Chlorstyrol, Vinylacetat und dgl.

- 25 Zu geeigneten kationischen Polymeren gehören ein Homopolymeres eines kationischen Vinylmonomeren mit der nachstehend angegebenen Formel (I) und ein Copolymeres des kationischen Monomeren (I) mit anderen wasserlöslichen
- 30 Vinylmonomeren:



- 1 worin bedeuten:
R¹ ein Wasserstoffatom oder die Methylgruppe,
R² und R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
eine Hydroxyalkylgruppe oder eine Aralkylgruppe,
5 R⁴ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4
Kohlenstoffatomen, eine Hydroxyalkylgruppe oder
eine Aralkylgruppe,
Y -O- oder -NH-,
n eine ganze Zahl von 1 bis 4 und
10 X[⊖] ein Anion, wie z.B. ein Halogen-, Alkylsulfat-,
Phosphorsäure- oder Essigsäureion.

Beispiele für das kationische Monomere (I) sind β -Acryloyl-
oxyethyltrimethylammoniumsalze (z.B. das Chlorid oder
15 Sulfat), β -Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumsalze,
 β -Methacryloyloxyethyldimethylaminsalze mit Säuren,
wie z.B. Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure und Schwefel-
säure, wasserlösliche Salze von N,N-Dimethylamino-n-
propylacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylacrylamid, N,N-
20 Dimethylamino-n-propylmethacrylamid oder N,N-Dimethyl-
aminoethylmethacrylamid und dgl. Bei der Herstellung
der kationischen Polymeren können Acrylamid, Methacryl-
amid und ihre Derivate als andere wasserlösliche Vinyl-
monomere sowie als solche verwendet werden, die zur Her-
25 stellung der Acrylamidpolymeren eingesetzt werden. Auch
die obengenannten hydrophoben Monomeren können verwendet
werden, so lange das gebildete Polymere in Wasser löslich
ist.

- 30 Eine wässrige Lösung eines Monomeren, dessen Konzentra-
tion mindestens 20 Gew.-% beträgt, wird der Photopoly-
merisation unterworfen. Vorzugsweise beträgt die Konzen-
tration eines Monomeren in der wässrigen Lösung 20 bis
45 Gew.-% zur Herstellung von Acrylamidpolymeren und 50
35 bis 80 Gew.-% zur Herstellung von kationischen Poly-
meren. Eine Vernetzungsreaktion, die zur Bildung einer
dreidimensionalen Netzwerkstruktur führt, tritt leicht

- 1 auf mit zunehmender Monomerkonzentration. Auch weisen
in Wasser vollständig lösliche Polymere im allgemeinen
einen niedrigen Polymerisationsgrad auf. Mit einer Reihe von
spezifischen Stufen können erfindungsgemäß Polymere herge-
5 stellt werden, die ein sehr hohes Molekulargewicht auf-
weisen und darüber hinaus einen solchen Grad an Wasserlös-
lichkeit behalten, daß sie als Ausflockungsmittel verwend-
bar sind. Die Monomerkonzentration beträgt insbesondere
30 bis 40 Gew.-% für die Herstellung von Acrylamidpoly-
10 meren und 60 bis 70 Gew.-% für die Herstellung von kationi-
schen Polymeren vom Standpunkt aus betrachtet, das die
Qualität der gebildeten Polymeren in einer Pulverform
durch Pulverisieren von Polymergelen hoch gehalten werden
kann. Im Falle der Herstellung von kationischen Polyme-
15 ren wird die wäßrige Monomerlösung bei pH 4 bis 7 gehalten.

- Die Abnahme der Wasserlöslichkeit der gebildeten Polymeren
aufgrund einer Vernetzung, nämlich die Bildung von in
Wasser unlöslichen Polymeren, kann verhindert werden durch
20 Zugabe eines oberflächenaktiven Mittels zu einer wäßrigen
Lösung der Monomeren, wodurch Polymere mit einem hohen
Molekulargewicht und einer guten Wasserlöslichkeit erhal-
ten werden können. Außerdem erleichtert die Verwendung
eines oberflächenaktiven Mittels die Herausnahme der
25 Polymeren aus einer Polymerisationsvorrichtung und sie
ist auch wirksam in bezug auf die Herabsetzung der Kleb-
rigkeit, die dem Polymeren eigen ist, wodurch eine Haf-
tung der Polymerteilchen aneinander verhindert werden
kann. Zur Herstellung von Acrylamidpolymeren sind nicht-
30 ionische oberflächenaktive Mittel und anionische ober-
flächenaktive Mittel verwendbar und zur Herstellung von
kationischen Polymeren sind nicht-ionische oberflächenak-
tive Mittel verwendbar.

- 35 Beispiele für nicht-ionische oberflächenaktive Mittel
sind ein Polyoxyethylenalkylphenyläther, ein polyoxy-
ethylen-distyrylierter Phenyläther, ein Polyoxyethylen-
alkyläther, ein Polyethylenglykolfettsäureester, ein

- 1 Polyoxyethylensorbitanfettsäureester und dgl. Beispiele
für anionische oberflächenaktive Mittel sind ein Fettal-
koholsulfat oder sein Salz, wie z.B. Laurylsulfat oder
Stearylsulfat, eine Alkylarylsulfonsäure oder ihr Salz,
5 wie z.B. Dodecylbenzolsulfonat, ein Alkyl-naphthalinsul-
fonsäure-Formaldehyd-Kondensat oder sein Salz, ein Dial-
kylsulfosuccinat oder sein Salz, ein Polyoxyalkylenalkyl-
äthersulfat oder sein Salz und dgl. Diese oberflächenak-
tiven Mittel können allein oder in Form einer Mischung
10 derselben verwendet werden. Das oberflächenaktive Mittel
wird in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf
das oder die verwendeten Monomeren, eingesetzt. Wenn die
Menge des oberflächenaktiven Mittels weniger als 0,001
Gew.-% beträgt, werden die obengenannten Effekte nicht
15 erzielt, und wenn die Menge mehr als 1 Gew.-% beträgt,
kann das oberflächenaktive Mittel als Kettenübertragungs-
mittel fungieren, wodurch das Molekulargewicht der gebil-
deten Polymeren deutlich herabgesetzt wird und nicht die
gewünschten Polymeren mit hohem Molekulargewicht erhalten
20 werden.

Das oberflächenaktive Mittel kann in Kombination mit
mindestens einem Vertreter verwendet werden, der ausge-
wählt wird aus der Gruppe, die besteht aus einem Hypo-
25 phosphit, einer Harnstoffverbindung und einem aliphati-
schen tertiären Amin zum Zwecke der weiteren Verbesse-
rung der Wasserlöslichkeit der gebildeten Polymeren,
nämlich zur Verhinderung einer Vernetzungsreaktion während
der Polymerisation und einer intermolekularen und intra-
30 molekularen Vernetzungsreaktion während der Pulverisie-
rung und Trocknung eines Polymergels, das durch Polymeri-
sation einer wäßrigen Monomerlösung erhalten wurde. Die
Kombination aus dem oberflächenaktiven Mittel und minde-
stens einem Vertreter, ausgewählt aus dem Hypophosphit,
35 der Harnstoffverbindung und dem aliphatischen tertiären
Amin, kann nach Belieben gewählt werden. Die Menge des
Hypophosphits wird vorzugsweise ausgewählt aus 0,001

- 1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des bzw. der verwendeten Monomeren. Im Hinblick auf das aliphatische tertiäre Amin und die Harnstoffverbindung wird die Menge ebenfalls vorzugsweise ausgewählt aus 0,001 bis 5,0
- 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des bzw. der verwendeten Monomeren.

- Beispiele für Hypophosphite sind ein Alkalimetallhypophosphit, wie Natriumhypophosphit oder Kaliumhypophosphit,
- 10 Ammoniumhypophosphit, und ein tertiäres Aminsalt der Unterphosphorigen Säure. Beispiele für das aliphatische tertiäre Amin sind Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylethylamin, Methyldiethylamin, Triethanolamin, Methyldiethanolamin, Dimethylethanolamin und Ethyldiethanolamin.
- 15 Beispiele für die Harnstoffverbindung sind Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff und ein Guanidinsalt. Die Menge des in der wäßrigen Monomerlösung gelösten Sauerstoffs und die Menge des in der Gasphase der Polymerisationsatmosphäre vorhandenen Sauerstoffs sollten so weit wie
- 20 möglich herabgesetzt werden, weil sie einen nachteiligen Einfluß auf die Polymerisationsreaktion ausüben. Die Entfernung von Sauerstoff kann nach bekannten Verfahren erreicht werden, beispielsweise durch Einleiten eines Inertgases, wie Stickstoffgas oder Kohlendioxidgas, in
- 25 eine wäßrige Monomerlösung oder durch Einführen des Inertgases oder Einschließen desselben in einer Polymerisationskammer. Die Menge des gelösten Sauerstoffs muß vor der Polymerisation auf höchstens 1 mg/l gesenkt werden. Wenn die Menge des gelösten Sauerstoffs mehr als 1 mg/l beträgt, bleibt nicht-umgesetztes Monomeres zurück und
- 30 der Polymerisationsgrad wird nicht erhöht. Aus dem gleichen Grunde muß die Sauerstoffkonzentration in der Polymerisationsatmosphäre bei nicht mehr als 1 Vol.-% gehalten werden.
- 35 Die bei der Photopolymerisation verwendeten ultravioletten Strahlen werden erhalten aus üblicherweise verfügbaren

- 1 Lichtquellen, wie z.B. einer Xenonlampe, einer Wolfram-
lampe, einer Halogenlampe, einer Kohlelichtbogenlampe,
einer Hochdruckquecksilberlampe und einer Niederdruck-
quecksilberlampe. Die am meisten bevorzugte Wellenlänge
5 der ultravioletten Strahlen beträgt 300 bis 450 m μ m.

- Erfindungsgemäß können übliche Photoinitiatoren verwendet
werden, z.B. Benzophenon, Benzoin, ein Benzoinalkyläther,
eine Azoverbindung und ein photoaktivierbarer Farbstoff,
10 wie z.B. ein Benzylfarbstoff oder ein Anthrachinonfarb-
stoff. Ein Benzoinalkyläther ist vom Standpunkt der
Polymerisationsgeschwindigkeit bzw. -rate aus betrachtet
bevorzugt. Der Photoinitiator wird in einer Menge von
nicht mehr als 0,03 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte
15 Monomere, verwendet. Der Photoinitiator wird einer wäß-
rigen Monomerlösung zugegeben und gleichmäßig damit ge-
mischt. Er kann in einer größeren Menge als 0,03 Gew.-%
verwendet werden, ein Polymeres mit dem gewünschten
hohen Molekulargewicht wird dann jedoch nur schwer er-
20 halten.

- Die Photopolymerisation kann absatzweise (diskontinuier-
lich) oder kontinuierlich durchgeführt werden. Vom Stand-
punkt des Produktionswirkungsgrades aus betrachtet wird
25 die Polymerisation vorzugsweise kontinuierlich auf einem
sich bewegenden Träger, beispielsweise einem endlosen
Band, durchgeführt. In der Regel ist der sich bewegende
Träger in einer Polymerisationskammer angeordnet. Es
ist möglich, eine wäßrige Monomerlösung in Form von
30 Tröpfchen oder Blöcken der Polymerisation zu unterwerfen,
die Monomerlösung wird jedoch vorzugsweise in Form einer
Schicht mit einer Dicke von 3 bis 10 mm auf einen sich
bewegenden Träger aufgebracht und dann auf dem sich be-
wegenden Träger polymerisiert. Zur Abführung der Reak-
35 tionswärme wird vorzugsweise ein Polymerisationsgefäß
oder ein sich bewegender Träger mit Wasser oder kaltem
Wasser während der Polymerisation gekühlt, wodurch die

1 Polymerisation wirksam durchgeführt werden kann. Die Polymerisation wird in der Regel bei einer Temperatur von nicht mehr als 100°C, vorzugsweise von nicht mehr als 60°C, durchgeführt.

5

Eine wäßrige Monomerlösung wird mit ultravioletten Strahlen bestrahlt. Im allgemeinen ist die Polymerisationsgeschwindigkeit um so höher, das Molekulargewicht der gebildeten Polymeren jedoch um so niedriger, je höher die Lichtintensität ist. Auch die Bestrahlungsdauer zum Zeitpunkt der Polymerisation steht in enger Beziehung zur Intensität der ultravioletten Strahlen. Die Lichtintensität und die Bestrahlungszeit sollten daher streng entsprechend dem gewünschten Polymerisationsgrad ausgewählt werden. Die Intensität der ultravioletten Strahlen beträgt höchstens 50 W/m², vorzugsweise 15 bis 30 W/m², an der Oberfläche eines Polymerisationsgefäßes oder eines sich bewegenden Trägers. Die Bestrahlungszeit beträgt 25 bis 90 min, vorzugsweise 30 bis 60 min, zur Herstellung von Acrylamidpolymeren, und sie beträgt 30 bis 90 min, vorzugsweise 30 bis 60 min, zur Herstellung von kationischen Polymeren.

Die unter den obengenannten Bedingungen hergestellten Polymeren werden in Form eines wäßrigen Gels erhalten. Das Polymergel wird aus einem Polymerisationsgefäß oder einer Polymerisationskammer herausgenommen. Wasserlösliche Polymere sind im wesentlichen sehr klebrig. Da ein oberflächenaktives Mittel erfindungsgemäß zur Herabsetzung der Klebrigkeit verwendet wird, können die gebildeten Polymeren jedoch leicht aus dem Gefäß herausgenommen oder von dem sich bewegenden Träger heruntergenommen werden. Insbesondere im Falle der Durchführung der Polymerisation auf einem sich bewegenden Band kann das Polymergel in Form einer Folie kontinuierlich von dem Band heruntergenommen werden.

Das Herunternehmen der gebildeten Polymeren kann er-

- 1 leichtert werden durch Überziehen der Oberfläche eines
sich bewegenden Trägers, wie z.B. eines Bandes, mit ei-
nem Tetrafluorethylen-Ethylen-Copolymeren. Auch wird
durch Verwendung des Tetrafluorethylen-Ethylen-Copolymer-
5 Überzugsfilms, dessen rückwärtige Oberfläche, die mit
dem beweglichen Träger in Kontakt steht, beispielsweise
durch Vakuumabscheidung eines Metalls, wie Aluminium,
Chrom oder Nickel, metallisiert worden ist, die Photo-
polymerisation beschleunigt, weil die Bestrahlung mit
10 ultravioletten Strahlen wirksamer durchgeführt werden
kann.

- Da das auf diese Weise aus einer wäßrigen Monomerlösung
mit einer Monomerkonzentration, wie vorstehend angege-
15 ben, hergestellte Polymere in Form eines Gels vorliegt,
das hart oder elastisch ist und keine Fließfähigkeit
aufweist, muß es für einen sehr langen Zeitraum bei hohen
Temperaturen stehen gelassen werden, wenn das massive
oder folienartige Polymergel getrocknet wird, ohne es
20 mechanisch zu pulverisieren. Die Folge davon ist, daß das
Molekulargewicht abnimmt und durch das Erhitzen zum
Trocknen eine Vernetzung auftritt, was zu einer ausge-
prägten Herabsetzung des Handelswertes der Produkte führt.
Daher wird allgemein ein Verfahren angewendet, bei dem
25 nach dem groben Pulverisieren des massiven oder folien-
artigen Polymergels zu groben Teilchen mittels irgend-
einer mechanischen Einrichtung das Wasser aus den Teilchen
durch Wärmetrocknen entfernt wird. Bei einem im großen
Umfange angewendeten Trocknungsverfahren wird ein durch
30 die Polymerisation erhaltenes Polymergel mittels eines
Extruders, wie z.B. eine Fleischmühle, in eine strang-
artige Form gebracht und dann durch Erhitzen getrocknet.
Die Verwendung des Extruders ist jedoch nicht immer zu-
friedenstellend, insbesondere wenn das Polymere sehr hart
35 ist, weil die Reibung an der Wandoberfläche des Extru-
ders hoch ist, so daß nicht nur der Maschinenwirkungs-
grad herabgesetzt wird, sondern auch das Polymergel

- 1 selbst beeinträchtigt wird durch Reibungswärme oder mechanische Kräfte, was zu einer Herabsetzung des Molekulargewichtes als Folge eines Abbaus des Moleküls führt.
- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines feinteiligen Polymergels ohne Abbau (Verschlechterung) des Polymergels durch Reibungswärme und mechanische Kräfte, die zu einer Herabsetzung des Molekulargewichts führen. Die von dem
- 10 sich bewegenden Träger heruntergenommene Polymergelfolie kann höchstens 5 min lang in heißer Luft bei einer Temperatur von 50 bis 120°C stehen gelassen werden, um den Zustand der Folienoberfläche zu verbessern, bevor sie Pulverisationsverfahren unterworfen wird.
- 15 Erfindungsgemäß wird ein Polymergel in eine Schneideinrichtung vom Walzen-Typ von dem oberen Abschnitt derselben her eingeführt und zu Streifen mit einer Breite von 3 bis 10 mm mittels eines Walzenpaares geschnitten, die
- 20 eine Vielzahl von ringförmigen Vorsprüngen oder Rillen in vorgegebenen Abständen auf ihren Oberflächen aufweisen und in unterschiedlicher Richtung zueinander rotieren, wobei sie miteinander in Kontakt stehen, beispielsweise durch Einführen des Gels vom oberen Abschnitt der miteinander in Kontakt stehenden, in Abwärtsrichtung rotierenden
- 25 Walzen her, wodurch das Gel von den Walzen erfaßt wird. Wenn das folienartige Polymergel aus einem Ende eines sich bewegenden Trägers, beispielsweise eines endlosen Bandes, kontinuierlich herausgenommen wird und kontinuierlich
- 30 in die Walzenschneideinrichtung eingeführt wird, kann das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchgeführt werden und dadurch kann der Produktionswirkungsgrad erhöht werden. Die Polymergelstreifen werden dann zu kubischen
- 35 Stücken einer Seitenlänge von 3 bis 10 mm zerschnitten mittels einer Kombination aus einer festen Klinge, die sich in axialer Richtung der Walzenschneideinrichtung über mindestens die volle Länge der Walzenschneideinrichtung erstreckt, und einer Rotationsschneideinrichtung,

- 1 die einen drehbaren zylindrischen Körper umfaßt, der auf seinem Umfang mit mindestens einer Klinge ausgestattet ist, die sich in axialer Richtung erstreckt.
- 5 Wenn das Polymergel mittels der Schneideinrichtung vom Walzen-Typ zu Stücken zerschnitten wird, ist es wichtig, die Polymerkonzentration, d.h. mit anderen Worten, den Wassergehalt des Polymergels, einzustellen. Im Falle eines Gels der Acrylamidpolymeren wird die Polymerkonzentration
- 10 bei 20 bis 60 Gew.-% gehalten, und im Falle eines Gels der kationischen Polymeren wird die Polymerkonzentration bei 50 bis 85 Gew.-% gehalten. Wenn die Polymerkonzentration unterhalb der oben angegebenen Bereiche liegt, ist es schwierig, sie zu den gewünschten kubischen Stücken
- 15 zu zerschneiden. Auch ist dann, wenn die Polymerkonzentration oberhalb der oben angegebenen Bereiche liegt, das Gel sehr hart und das kontinuierliche Zerschneiden wird sehr schwierig aufgrund einer hohen Belastung, die auf die Maschine einwirkt. Es ist auch wichtig, die
- 20 Polymerkonzentration innerhalb der oben angegebenen Bereiche zu halten, im Hinblick auf die Beibehaltung der Wasserlöslichkeit und die Verhinderung der Abnahme des Molekulargewichtes.
- 25 Die auf diese Weise erhaltenen kubischen Polymergelteilchen werden zu Teilchen mit einer Teilchengröße von 0,3 bis 3 mm pulverisiert mittels einer Schneideinrichtung vom vertikalen Typ. Zu diesem Zeitpunkt wird die Polymerkonzentration des Gels innerhalb des Bereiches von 20 bis
- 30 60 Gew.-% für Acrylamidpolymere oder innerhalb des Bereiches von 50 bis 85 Gew.-% für kationische Polymere gehalten.

Die Schneideinrichtung vom vertikalen Typ umfaßt ein Gehäuse, mindestens eine vertikal fixierte Klinge, die in dem Gehäuse in vertikaler Richtung angeordnet ist, eine drehbar und vertikal vorgesehene Rotationsklinge, die

- 1 so angeordnet ist, daß ein Raum zwischen ihr und der festen Klinge entsteht, und ein Sieb, das so angeordnet ist, daß es einen Teil der Wände einer Schneidekammer bildet, durch welches die pulverisierten Gelteilchen
- 5 herausgenommen werden. Die kubischen Teilchen werden beispielsweise vom oberen Abschnitt des Gehäuses her eingeführt und durch die feste Klinge und die rotierende Klinge in der Schneidekammer, die durch das Sieb und einen Teil der Wände des Gehäuses gebildet wird, pulverisiert und das pulverisierte Gel wird durch die Öffnungen des Siebes entnommen. Das Merkmal der Struktur der Schneideinrichtung vom vertikalen Typ besteht darin, daß die Verweildauer für die Pulverisierung geregelt werden kann durch Einstellung des Abstandes zwischen der
- 15 Schneide der drehbaren Klinge und der Schneide der fixierten Klinge, die um die drehbare Klinge herum angeordnet ist, und durch Änderung der Größe der Öffnungen des Siebes sowie durch Installierung einer Vielzahl von Schneideinrichtungen vom vertikalen Typ in Reihe, nämlich
- 20 durch Hindurchleiten des Polymergels durch die Schneideinrichtung zweimal bis mehrere Male, wodurch eine Pulverisierung zu feinen Teilchen mit beispielsweise einem Durchmesser von weniger als 1 mm leicht erzielt werden kann. Darüber hinaus entsteht der gewünschte Effekt, daß die
- 25 Form der auf diese Weise erhaltenen feinen Teilchen mit einer Teilchengröße von weniger als 1 mm sich der einer Kugel nähert. Die Pulverisierung von Polymergelen unter Verwendung eines Pulverisators mit einem solchen Aufbau ist bisher nicht bekannt.
- 30
- Vorzugsweise wird die Pulverisierung durch die Schneideinrichtung vom vertikalen Typ in Stufen durchgeführt. Wenn beispielsweise die Schnittstücke eines Polymergels mittels der Schneideinrichtung vom vertikalen Typ, die
- 35 mit einem Sieb mit einem Öffnungsdurchmesser von 3 mm in der ersten Stufe pulverisiert wird, erhält man Gelteilchen mit einer einheitlichen Teilchengröße von nicht mehr als etwa 3 mm. Die Gelteilchen werden dann mittels

1 der Schneideinrichtung pulverisiert, die mit einem Sieb
mit einem Öffnungsdurchmesser von 2 mm ausgestattet ist,
und sie werden weiter pulverisiert durch die Schneidein-
richtung, die mit einem Sieb mit einem Öffnungsdurch-
5 messer von 1 mm ausgestattet ist, wodurch rundliche
feine Teilchen mit einer Teilchengröße von nicht mehr als
etwa 1 mm erhalten werden. Durch Auswahl des Siebs ent-
sprechend der gewünschten Teilchengröße kann somit ein
feinteiliges Polymergel mit der gewünschten Teilchen-
10 größe erhalten werden.

Bei der vorstehend beschriebenen Pulverisationsmethode
tritt kaum eine Staubbildung auf, weil das Polymergel
in feuchtem Zustand einer Pulverisation unterworfen wird,
15 und die Verteilung der Teilchengröße ist auch sehr eng.
Daher sind die üblicherweise angewendeten Verfahren, näm-
lich Stufen zur Trocknung eines Polymergels und die an-
schließende Pulverisierung, woran sich eine Sortierung
oder Siebung anschließt, nicht erforderlich.

20 Eines der Merkmale der vorliegenden Erfindung besteht
darin, daß ein Wasser in großen Mengen enthaltendes Poly-
mergel pulverisiert wird, ohne daß es vor der Pulverisie-
rung getrocknet wird, und daß ein feinteiliges hochmole-
25 kulares Acrylpolymeres mit einer ausgezeichneten Wasser-
löslichkeit und einer einheitlichen Teilchengröße nur
erhalten werden kann, wenn eine solche Pulverisierungsmethode
angewendet wird.

30 Beim Zerschneiden zu verhältnismäßig großen Stücken und
anschließendem Pulverisieren zu feinen Teilchen ist es
bevorzugt, die Temperatur des Polymergels so niedrig wie
möglich zu halten, um den Wirkungsgrad zu erhöhen und
zu verhindern, daß die Stücke oder feinen Teilchen an-
35 einander kleben. Dies kann beispielsweise erreicht werden
durch ausreichende Durchführung des Kühlens oder Zwangs-
kühlens des gebildeten Polymergels mit kalter Luft oder

- 1 dgl. vor dem Zerschneiden mittels der Schneideinrichtung vom Walzen-Typ. Vorzugsweise wird das Polymergel bei einer Temperatur von 10 bis 30°C, insbesondere von nicht mehr als 20°C, gehalten.
- 5 In der Schneide- und Pulverisierungsstufe können Polyethylenglykol, ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel oder ein anionisches oberflächenaktives Mittel der Schneideinrichtung vom Walzen-Typ oder der Schneide-
- 10 einrichtung vom vertikalen-Typ zugegeben werden oder sie können auf die Oberflächen der zerschnittenen kubischen Gelstücke, je nach Bedarf, aufgebracht werden, um zu verhindern, daß die kubischen Stücke oder feinen Teilchen aneinander kleben.
- 15 Das auf diese Weise erhaltene feinteilige Polymergel wird auf bekannte Weise getrocknet, beispielsweise durch Heißlufttrocknen oder durch Strömungstrocknen auf einem Band, wodurch man ein Polymerpulver mit einem Wassergehalt von
- 20 nicht mehr als 10 Gew.-% erhält.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist keine weitere Pulverisierung oder Klassierung des Pulvers erforderlich, sie kann natürlich angewendet werden, falls dies

25 erforderlich ist.

Homopolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure und ihren Salzen können auf die gleiche Weise wie die Acrylamidpolymeren hergestellt werden und die Bedingungen zur

30 Herstellung der Acrylamidpolymeren können auf die Herstellung dieser Homopolymeren angewendet werden.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Polymeren weisen ein sehr hohes Molekulargewicht auf. So weisen beispielsweise die

35 Acrylamidpolymeren eine Grundviskosität (intrinsic viscosity) von mindestens 20 dl/g, insbesondere von 25 bis 30 dl/g auf, und die kationischen Polymeren weisen eine Grundviskosität (intrinsic viscosity) von mindestens

1 3 dl/g, insbesondere von 4 bis 15 dl/g, auf.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele, in denen alle Prozentsätze, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht bezogen sind, näher erläutert, sie ist jedoch keinesfalls auf diese Beispiele beschränkt, sondern es können verschiedene Abänderungen und Modifikationen durchgeführt werden, ohne daß dadurch der Rahmen der vorliegenden Erfindung verlassen wird.

10

Beispiel 1

Es wurde eine wäßrige Monomerlösung mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung hergestellt:

15

<u>Komponenten</u>	<u>Menge (g)</u>
Acrylamid	160
Acrylsäure	30
Natriumhydroxid	17
20 Polyethylenononylphenyläther (HLB: 15)	0,06
Natriumhypophosphit	0,01
Thioharnstoff	2

Die Gesamtmenge der Lösung wurde mit entionisiertem Wasser auf 500 g eingestellt. In Dioxan wurden 0,4 g Benzoin-ethyläther gelöst und das Gesamtvolumen wurde auf 10 ml eingestellt.

Die wäßrige Monomerlösung wurde mit Stickstoffgas in einem zylindrischen 1 l-Entgasungsbehälter entgast, um den Gehalt an gelöstem Sauerstoff auf 0,5 mg/l herabzusetzen. Nach der Zugabe von 1 ml der Dioxanlösung von Benzoin-ethyläther zu der entgasten Monomerlösung wurde die Monomerlösung in Form einer Schicht mit einer Dicke von 8,3 mm in ein Polymerisationsgefäß (Länge 300 mm, Breite 200 mm, Höhe 50 mm), das mit einem Kühlmantel ausgestattet war und in einer mit Stickstoffgas gefüllten kistenförmigen kleinen Kammer, um die Sauerstoffkonzentration bei nicht

- 1 mehr als 1 Vol.-% zu halten, angeordnet war, eingeführt.
Während Wasser von 25°C durch den Kühlmantel geleitet
wurde, wurde die Monomerlösungsschicht mit ultravioletten
Strahlen bestrahlt aus drei 100 W-Niederdruckquecksilber-
5 lampen, die oberhalb des Polymerisationsgefäßes in der
Kammer so angeordnet waren, daß die Intensität der ultra-
violetten Strahlen 20 W/m² an der Oberfläche des Polymeri-
sationsgefäßes betrug. Nach etwa 30 Sekunden langer Be-
strahlung begann die Polymerisation. Die Polymerisation
10 wurde fortgesetzt und die Bestrahlung wurde 30 min später
gestoppt. Das erhaltene Polymere lag in Form eines harten
Gels vor und konnte leicht aus dem Gefäß herausgenommen
werden.
- 15 Das erhaltene folienartige Polymergel wurde dann mittels
einer Schneideinrichtung vom Walzen-Typ, wie vorstehend
beschrieben, zu kubischen Stücken mit der Größe 3 mm x
8 mm x 3 mm zerschnitten. Zu diesem Zeitpunkt betrug die
Polymerkonzentration des Gels 43 %. Das Zerschneiden er-
20 folgte ohne irgendwelches Kleben der kubischen Gelteilchen
aneinander.

Die kubischen Gelteilchen wurden dann zu Polymergelteilchen
mit einer einheitlichen Teilchengröße von etwa 1 mm in
25 drei Stufen mittels einer Schneideinrichtung vom vertika-
len Typ, wie vorstehend beschrieben, unter Verwendung
eines Siebes mit einem Öffnungsdurchmesser von 3 mm in
der ersten Stufe, eines Siebes mit einem Öffnungsdurch-
messer von 2 mm in der zweiten Stufe und eines Siebes
30 mit einem Öffnungsdurchmesser von 1 mm in der dritten
Stufe pulverisiert. Beim Pulverisieren betrug die
Polymerkonzentration des Gels 45 %.

Dann wurden die Gelteilchen mit heißer Luft etwa 25 min
35 lang bei 80°C getrocknet, wobei man ein Polymerpulver
mit einer einheitlichen Teilchengröße von etwa 0,8 mm
Durchmesser und einem Wassergehalt von nicht mehr als
10 % erhielt. Das erhaltene Polymerpulver wies eine Grund-

- 1 viskosität von 23 dl/g auf und ergab eine kein wasserun-
lösliches Material enthaltende wäßrige Lösung, war somit
sehr gut geeignet für die Verwendung als Ausflockungsmittel.

5 Beispiel 2

- Ein mit Aluminium beschichteter Tetrafluorethylen-Ethylen-
Copolymerfilm wurde an der Oberfläche eines endlosen Ban-
des aus rostfreiem Stahl mit einer Breite von 450 mm
10 und einer wirksamen Länge von 3000 mm so befestigt, daß
die metallisierte Oberfläche mit der Bandoberfläche in
Kontakt stand. Das endlose Band wurde in eine mit Stick-
stoffgas gefüllte Kammer, um die Sauerstoffkonzentration
bei nicht mehr als 1 Vol.-% zu halten, eingeführt, wäh-
15 rend Sprüheinrichtungen so angeordnet waren, daß heißes
oder kaltes Wasser auf die Rückseite des endlosen Ban-
des aufgesprüht werden konnten. Das endlose Band wurde
mit einer Geschwindigkeit von 100 mm/min transportiert
und Wasser von 15°C wurde nach oben auf das Band aufge-
20 sprüht. Oberhalb des endlosen Bandes waren Niederdruck-
Quecksilberlampen als Ultraviolett-Strahlungsquelle so
angeordnet, daß die Intensität der ultravioletten Strahlen
an der Bandoberfläche 30 W/m² betrug.
- 25 Durch Mischen der nachstehend angegebenen Komponenten mit-
einander und Einstellen des Gesamtgewichtes mit entioni-
siertem Wasser auf 40 kg wurde eine wäßrige Monomerlö-
sung hergestellt:

30	<u>Komponenten</u>	<u>Menge</u>
	Acrylamid	12,80 kg
	Acrylsäure	2,40 kg
	Natriumhydroxid	1,36 kg
	nicht-ionisches oberflächenaktives	
35	Mittel (Polyoxyethylen-nonylphenyläther; HLB 15)	4,80 g
	Natriumhypophosphit	0,8 g
	Thioharnstoff	160 g

- 1 Etwa 40 l der wäßrigen Monomerlösung wurden mit Stickstoffgas gründlich entgast, um den Gehalt an gelöstem Sauerstoff unter 1 mg/l zu senken, und dann kontinuierlich in einer Rate von 13,5 l/h auf ein Ende des sich bewegenden
- 5 den Bandes aufgebracht. Gleichzeitig wurde eine 5 %ige Lösung von Benzoinisopropyläther in Methanol als Photo-initiatorlösung mit einer Rate von 30 ml/h aus einem 5 l-Zwischenlagerungsbehälter, der mit einem Rührer ausgestattet war und oberhalb des Bandes installiert war, in
- 10 die zugeführte Monomerlösung eingeführt, um beide Lösungen gleichmäßig miteinander zu vermischen, wobei die Polymerisation durch Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen durchgeführt wurde.
- 15 Unter den obengenannten Bedingungen betrug die Zeit, innerhalb der die Monomerlösung der Polymerisation auf dem sich bewegenden Band unterworfen wurde, 30 min, und die Dicke der Monomerlösungsschicht auf dem Band betrug etwa 5 mm.
- 20 Am anderen Ende des endlosen Bandes wurde 30 min nach Beginn der Zuführung der wäßrigen Monomerlösung ein Polymergel in Form einer Folie mit einer Dicke von etwa 5 mm erhalten. Die gebildete Polymerfolie lag in einem solchen
- 25 Zustand vor, daß sie leicht mittels menschlicher Kraft von der Bandoberfläche abgelöst werden konnte, und es war eine kontinuierliche Polymerisation für etwa 3 h möglich. Die Temperatur des erhaltenen Polymergels betrug 20°C.
- 30 Die kontinuierlich vom anderen Ende des endlosen Bandes entnommene Polymergelfolie wurde in eine Schneideinrichtung vom Walzen-Typ mit einem Aufbau, wie weiter oben beschrieben, eingeführt, um sie zu kubischen Polymergestücken der Größe 3 mm x 5 mm x 5 mm zu zerschneiden.
- 35 Dann wurden die kubischen Stücke mittels einer Schneideinrichtung vom vertikalen Typ mit einem Aufbau, wie weiter

- 1 oben beschrieben, und unter Verwendung eines Gitters mit
einem Öffnungsdurchmesser von etwa 3 mm pulverisiert,
während kalte Luft von etwa 15°C hindurchgeleitet wurde,
und anschließend wurden sie pulverisiert durch Schneidein-
5 richtungen vom vertikalen Typ unter Verwendung eines Git-
ters mit einem Öffnungsdurchmesser von etwa 2 mm und ei-
nes Gitters mit einem Öffnungsdurchmesser von etwa 1 mm
in der genannten Reihenfolge, wobei man ein feinteiliges
Polymergel mit einer einheitlichen Teilchengröße von etwa
10 1 mm erhielt.

Die erhaltenen Gelteilchen wurden dann mittels eines
Trockners vom Durchfluß-Band-Typ etwa 30 min lang bei
80°C getrocknet, wobei man ein Polymerpulver mit einem
15 Wassergehalt von höchstens 10 % und einer Teilchengröße
von etwa 0,8 mm Durchmesser erhielt.

Das erhaltene Polymerpulver enthielt überhaupt kein in
Wasser unlösliches Material und die Grundviskosität be-
20 trug 22,5 dl/g.

Beispiel 3

Die Verfahren des Beispiels 2 wurden wiederholt, wobei
25 diesmal 40 kg einer wäßrigen Monomerlösung, welche die
nachstehend angegebenen Bestandteile enthielt und auf
pH 5 eingestellt war, verwendet wurde, wobei man ein
feinteiliges Polymergel mit einer einheitlichen Teilchen-
größe von etwa 1 mm erhielt.

30

<u>Komponenten</u>	<u>Menge</u>
β-Methacryloyloxyethyltrimethyl- ammoniumchlorid (Feststoffgehalt 80 %)	37 500 g
Polyoxyethylen-distyrylierter Phenyl- äther (HLB 12)	15 g (Konzentration 0,05 %)
35 Natriumhypophosphit	3 g (Konzentration 0,01 %)

- 1 Die erhaltenen Polymergeleilchen wurden mittels eines
Trockners vom Durchflußband-Typ etwa 13 min lang bei
80°C getrocknet, wobei man ein Polymerpulver mit einem
Wassergehalt von nicht mehr als 10 % und einer einheitli-
5 chen Teilchengröße von etwa 0,9 mm Durchmesser erhielt.

Das Polymerpulver enthielt überhaupt kein in Wasser unlösliches Material und die Grundviskosität betrug
7,8 dl/g.

10

- Zusätzlich zu den in den obengenannten Beispielen verwendeten Bestandteilen können auch andere Bestandteile, wie sie in der Beschreibung angegeben sind, in den Beispielen verwendet werden, wobei praktisch die gleichen
15 Ergebnisse erhalten werden.

20

25

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.